

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年12月27日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/102152 A1

- (51) 国際特許分類: A01N 25/14, 25/12, [JP/JP]; 〒439-0031 静岡県小笠郡菊川町加茂 1809  
25/08, 25/30, 37/24, 47/12 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05222 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al); 〒  
101-0042 東京都千代田区神田東松山下町3番地鳥  
(22) 国際出願日: 2002年5月29日 (29.05.2002) 本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
(26) 国際公開の言語: 日本語 DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,  
(30) 優先権データ: 特願2001-178889 2001年6月13日 (13.06.2001) JP PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クミア  
イ化学工業株式会社 (KUMIAI CHEMICAL INDUS- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
TRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-0008 東京都台東区池 MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
之端1丁目4番26号 Tokyo (JP). (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特  
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
(72) 発明者: および LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 栗田 和典 (KU- CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続表有]

(54) Title: GRANULATED WETTABLE POWDER

(54) 発明の名称: 顆粒状水和剤

(57) Abstract: A granulated wettable powder which has improved dispersibility and suspensibility in water without being influenced by the kind or nature of the agricultural-chemical active ingredient; and a process for producing the powder. The granulated wettable powder is characterized by comprising, as essential ingredients, fine particles of a solid agricultural-chemical active ingredient which have spreadability at ordinary temperature and are in a consolidated state even in storage at a temperature not higher than the melting point and basic white carbon having a volume-mean diameter of 2 to 7.5  $\mu\text{m}$ . The process, which is for producing the granulated wettable powder, comprises compounding the solid agricultural-chemical active ingredient with basic white carbon as essential ingredients.

(57) 要約:

農業活性成分の種類、性状に影響を受けることなく、顆粒状水和剤の水中分散性、懸垂性を向上させた顆粒状水和剤、及びその製造方法を提供する。

常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分微粒子と、体積中位径2~7.5  $\mu\text{m}$ の塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする顆粒状水和剤。当該固体農業活性成分と、塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分として配合する顆粒状水和剤の製造方法。

WO 02/102152 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 顆粒状水和剤

#### 技術分野

本発明は、水中での分散性と懸垂性に優れた新規な顆粒状水和剤、及びその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

農業は、多くの場合、粉剤、粒剤、水和剤、乳剤、SC、EWなどに加工され、施用されている。これらのうち粉剤と粒剤は、製剤をそのまま、あるいは散布機械を用いて、施用するが、乳剤、水和剤、SC、EWは、主に水などにより所定濃度に希釈して散布することが行われている。

乳剤は、ほとんどが農業活性成分を有機溶剤に溶解し、乳化剤などを加えて加工する。したがって、農業活性成分が有機溶剤に可溶である場合に限り、製剤化が可能である。また、使用される有機溶剤は可燃性であることが多く、火災等の危険性を伴い、取扱い、輸送、貯蔵にも十分な配慮が必要とされている。また、有機溶剤の使用に伴う毒性や薬害の問題も有している。

一方、水和剤は乳剤と異なり農業活性成分を微粒子に粉碎し、あるいは高吸油性の微粉末に吸着せしめてから粉末状とし、分散性、湿展性を有する界面活性剤を配合し、加工されるものである。したがって、有機溶剤に可溶性でない農業活性成分でも加工が可能であるばかりでなく、有機溶剤を必要としないために取扱い、輸送、貯蔵においても火災等の危険性がない。また、有機溶剤の使用に起因する毒性や薬害の問題も解消される。

しかし、従来の一般的水和剤には、次のような欠点がある。すなわち、農業活性成分をはじめとして微粒子からなっているため、見掛け比重が小さくかさばること、散布液に希釈する際に微粉が舞い上がるため、作業者の健康上好ましくないこと、薬剤の分割計量作業に困難に伴うことなどの問題点がある。

SC、EWなどのフロアブル剤は、懸濁・乳濁状の製剤とすることにより、水和剤の計量性と粉立ちの欠点を解消した製剤であるが、比較的高粘度の液状製剤

であるため、容器からの排出、容器への製剤の付着から使用済み容器の廃棄の問題点を有している。

そこで、近年、水和剤を粒状化する試みがなされている。

顆粒状水和剤は、農薬活性成分、界面活性剤、及び必要に応じてその他の補助剤を混合し、顆粒状に造粒したものであり、造粒法としては、押出造粒法、噴霧乾燥造粒法、流動層造粒法、転動造粒法、圧縮造粒法などが挙げられる。水和剤を粒状化することにより、水和剤の嵩高さ、粉立ち、計量性の欠点、フロアブル剤の粘度に起因する問題点は解消される。

顆粒状水和剤は、通常、数10～数1000倍の水で希釈し、微粒子の分散液としたものを圃場に散布する。顆粒状水和剤を水中に投入した後は、速やかに水中で崩壊し、農薬活性成分及び補助成分が均一で安定した懸濁状態を維持することが必要である。しかし、例えば、従来の水和剤処方を粒状化した場合、水中での崩壊分散性が悪く、均一な分散液が得られない。また、安定な懸濁状態を経時的に維持できないなどの問題点があった。

これらの問題点を解決する方法として、特定の界面活性剤、あるいは複数の界面活性剤群を組合せて配合する方法（特開昭59-193803号、特開昭62-36302号、特開平5-43402号、特開平7-126106号、特開平8-34702号）、でん粉と水溶性無機塩を配合する方法（特開昭51-1649号）、糖類、ナフタレンスルホン酸系界面活性剤、リン酸アルカリ金属塩を配合する方法（特開昭57-163303号）、不飽和カルボン酸の重合体、スチレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物塩及びリン酸アルカリ金属塩の1種又は2種以上を配合する方法（特開昭61-236701号）、アニオン型界面活性剤及びベントナイトを配合する方法（特開昭62-263101号）、界面活性剤と2～10 $\mu$ mのカオリン系クレーを配合する方法（特開平3-264502号）などが提案されている。しかし、このような従来の顆粒状水和剤の水中崩壊分散性は、特に農薬活性成分の種類、性状に大きな影響を受け、必ずしも十分な水中崩壊性、分散性を示すものではなかった。

#### 発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、農薬活性成分の種類、性状に影響を受ける

ことなく、顆粒状水和剤の水中分散性、及び懸垂性を向上させることにある。

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、顆粒状水和剤に関する発明であって、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分微粒子と、体積中位径2～7.5  $\mu\text{m}$ の塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする。

また、本発明の第2の発明は、顆粒状水和剤の製造方法に関する発明であって、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分微粒子と、体積中位径2～7.5  $\mu\text{m}$ の塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分として配合することを特徴とする。

本発明者らは、上述したような、従来の顆粒状水和剤の問題点を解消するために検討を行った結果、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分微粒子と、体積中位径2～7.5  $\mu\text{m}$ の塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする顆粒状水和剤が、農業活性成分の種類、性状に影響を受けることなく、水中での崩壊分散性が良好であることを見出し、本発明を完成した。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の固体農業活性成分が示す「展延性」とは、数mm程度の固体農業活性成分粒子を金属製のへら等で押しつぶした場合に、砕けるだけでなく、圧着面に伸びる挙動を示したり、更に圧着面に固着する挙動を示すことであり、本発明で用いられる固体農業活性成分は、常温（25℃をいう）で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分であれば、殺虫剤、殺菌剤、除草剤又は植物成長調整剤などの一般に農業として有用な化合物のいずれのものでよい。

例えば、殺虫剤であるスピノサド、DMTP、テブフェンピラド、ピリダフェンチオン、ジメチルピンホス、フェノチオカルブ、殺菌剤であるイブコナゾール、イソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメート、メプロニル、ベンシクロン、フサライド、シモキサニル、ホルベット、メパニビリム、

除草剤であるシメトリン、シハロホップブチル、フェントラザミド、アトラジン、フルチアセトメチル、ジチオピル、ピリミノバックメチル等を挙げることができる。

なお、展延性は、農業活性成分の純度、結晶型に大きく影響を受けるため、展延性有無の判定は注意を要する。このような常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す農業活性成分を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。更に、このような常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す農業活性成分とこれら以外の常温で展延性を示さない固体の農業活性成分、あるいは常温で液体の農業活性成分とを混合して用いることができる。混合する常温で展延性を示さない固体の農業活性成分、あるいは、常温で液体の農業活性成分としては、殺虫剤、殺菌剤、除草剤又は植物成長調整剤などの一般に農業として有用な化合物のいずれのものでも用いることができる。

これらの農業活性成分の顆粒状水和剤中での濃度については、特に限定されるものではないが、造粒性や生物活性の点から、通常85重量%以下、特に約5～70重量%が好ましい。

本発明において、常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分微粒子は、当該固体農業活性成分単独をピンミル、ハンマーミル等により、衝撃式粉砕すること、あるいは、エアーミル等により、高速気流中で粉砕することにより得られ、体積中位径を1～15  $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。なお、本発明で「体積中位径」は、体積に基づいて測定される積算粒子径分布において下位または上位から50%に相当する粒子径を意味する。常温で展延性を示す農業有効成分の粉砕時には、粉砕中の粉砕機内への粉砕物の固着から、粉砕性が悪化し、上記の望ましい体積中位径範囲に到達できない場合がしばしば見受けられるが、この場合は、適宜、ケイ藻土、ケイ砂等の粉砕助剤を添加することにより、粉砕性は改善される。また、粉砕助剤として、ホホワイトカーボンも用いることができる。特に本発明による塩基性ホホワイトカーボンが好ましく、粉砕中の粉砕機内への粉砕物の固着防止による、粉砕性の改善だけでなく、体積中位径1～15  $\mu\text{m}$ に好適に粉砕された固体農業活性成分微粒子の製造工程中、あるいは保存中の再凝集を防止し、顆粒状水和剤の水中崩壊分散性を向上させる。更に保存中の顆粒状水和剤の固結化防止効果も得られる。粉砕助剤として、塩基性ホ

ホワイトカーボンをを用いる場合、粉碎後にその体積中位径が2～7.5  $\mu\text{m}$ となればよい。体積中位径は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置により、容易に測定できる。

本発明において、塩基性ホワイトカーボンとは、非晶質二酸化ケイ素粉末のうち、1重量%の水懸濁液が通常pH8～14、好ましくはpH9～13、更に好ましくはpH10～12のものである。本発明の塩基性ホワイトカーボンの1次粒子の体積中位径は2～7.5  $\mu\text{m}$ であるが、この体積中位径範囲より大きなものであっても粉碎等により、2～7.5  $\mu\text{m}$ の粒径範囲のものを得ることができる。本発明に使用できる塩基性ホワイトカーボンとしては、具体的には、塩野義製薬株式会社の商品名：カーブックス#100、カーブックス#1120、株式会社トクヤマの商品名：トクシールAL-1、日本シリカ工業株式会社の商品名：ニップシールNA、ニップシールG300、デグッサ (Degussa) 社の商品名：DUROSIL、EXTRUSIL等を挙げることができる。

本発明における塩基性ホワイトカーボンの顆粒状水和剤中での含有量は、通常0.1～50重量%であるが、製剤中の有効成分の濃度に応じて適宜変化する事が可能であり、好ましくは、約1～20重量%を添加する。

本発明に用いられる界面活性剤としては、粒剤、顆粒状水和剤に使用されている通常の非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤等のいずれをも用いることができ、これらを単独で、又は2種を併用、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。

非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタンアルキルエステル、高級脂肪酸アルカノールアミドなどいずれの非イオン性界面活性剤でもよく、上記非イオン性界面活性剤を単独で、又は2種以上を混合してもよい。

陽イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などのいずれでもよく、上記陽イオン性界面活性剤を単独で、又は2種以上を混合してもよい。

陰イオン性界面活性剤としては、例えばナフタレンスルホン酸重縮合物塩、アルケニルスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールスルホネート硫酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、高級脂肪酸アルカリ金属塩などが挙げられる。上記陰イオン性界面活性剤を単独で、又は2種以上を混合してもよい。

本発明で用いられる界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤が好ましく、特にアルキル硫酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、及びリグニルスルホン酸塩から選ばれる1種以上を用いることが好適である。

本発明の水和剤中には通常鉱物質担体、水溶性担体、植物質担体等の製剤用の担体が含有される。鉱物質担体としては、例えばケイ藻土、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ベントナイト、酸性白土、アタパルジャイト、ゼオライト、セリサイト、セピオライト、ケイ酸カルシウム等が挙げられ、水溶性担体としては、例えば硫酸、尿素、デキストリン、乳糖、果糖、ショ糖、ブドウ糖、食塩、ボウ硝、炭酸ナトリウム、重曹、マレイン酸、クエン酸、フマル酸、リンゴ酸、平均分子量6000~20000のポリエチレングリコール等が挙げられ、植物質担体としては、例えば小麦粉、木粉、デンプン、ヌカ、大豆粉、繊維作物粉砕物等が挙げられる。製剤用担体の本発明の水和剤中の含有量は、一般に0.1~90重量%、好ましくは、0.5~75重量%である。本発明の水和剤中には、必要に応じてその他の補助剤である、水溶性高分子、溶剤、吸収性微粉末、結合剤、粉砕助剤、分解防止剤、着色剤、消泡剤、効力増強剤、香料、ビルダーなどを含有してもよい。

本発明の水和剤は、例えば以下の方法で製造できるが、特にこれらのみに限定されるものではない。固体農業活性成分のみ、これに適宜粉砕助剤、界面活性剤、担体等を加えたもの、あるいはすべての成分を、ジェットオーマイザー、ハンマ



一ミル等の乾式粉碎機で粉碎して、固体農業活性成分の体積中位径を好ましくは  $1 \sim 15 \mu\text{m}$  とし、その他、担体、補助剤等の成分を加え混合、混練した後、造粒機を用いて造粒し、乾燥して得られる。造粒は押出式造粒機、加圧式造粒機、流動層造粒機、かくはん式造粒機、転動造粒機などにより行うことができる。また、適量の水に農業活性成分、界面活性剤、必要に応じて担体等のその他の成分を必要量加え、ボールミル、ダイノミル、サンドグラインダーなどの湿式粉碎機を用いて得られた水性懸濁液に更に必要に応じて界面活性剤、担体等のその他の成分を適量加えて混合し、これを噴霧造粒機で噴霧乾燥して得ることもできる。水性懸濁液の水量を少なく調製し、更に担体等のその他成分を加えて混合することにより、押出式造粒機、加圧式造粒機、かくはん式造粒機、転動造粒機で造粒可能な混練物を得ることもできる。

本発明における塩基性ホワイトカーボンは、固体農業活性成分の微粉碎時に粉碎助剤として添加することもでき、また、体積中位径  $2 \sim 7.5 \mu\text{m}$  に粉碎したものを、例えば造粒前の混合、混練時に添加することもできる。

このようにして得られた本発明の顆粒状水和剤の粒度分布は、顆粒状水和剤の  $95\%$  以上が、好ましくは  $12$  メッシュ  $\sim 48$  メッシュ、特に好ましくは  $16$  メッシュ  $\sim 48$  メッシュを有するのが好適である。このような本発明の顆粒状水和剤は、(1) 農業活性成分の性状に係らず水中崩壊分散性に優れている。

(2) 農業活性成分の性状に係らず懸垂性に優れている。(3) 保存中の固化が防止される。などの利点を有し、農業、例えば殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物成長調整剤として、広く用いることができる。

次に本発明を実施例、比較例、及び試験例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はすべて重量基準を示す。以下の実施例、比較例で使用した固形農業活性成分のうち、メプロニル、フェノチオカルブ、イソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメート、ホルペットは、常温で展延性及び融点以下の保存でも固結性が認められた。体積中位径は、特に測定法の記載がないものは、レーザ一回折散粒度分布測定装置による測定値である。

実施例 1

メプロニル：９０部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社の商品名：カーブックス＃１１２０、１％懸濁液のpH１１．５、体積中位径１３μm）：１０部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いメプロニルのプレミックスを得た。該プレミックス中のメプロニルの体積中位径を沈降法（農業製剤学、第１版、昭和４０年１月２０日発行、著者：鈴木照麿、発行所：株式会社南江堂、５５～５６頁記載の方法、以下、各例において同じ）で測定した結果、８．５μmであった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、６．８μmであった。塩基性ホワイトカーボンの体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：５０部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG－６１部、花王株式会社の商品名：デモールMS：９部、炭酸カルシウム：４０部を混合機を用いて混合した後、水：約１０部を加え、混練し、孔径０．６mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒した。６０℃で乾燥後、１６～４８メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 実施例２

フェノチオカルブ：６３．７部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社の商品名：カーブックス＃１１２０、１％懸濁液のpH１１．５、体積中位径１３μm）：３６．３部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いフェノチオカルブのプレミックスを得た。該プレミックス中のフェノチオカルブの体積中位径を沈降法で測定した結果、９．６μmであった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、６．６μmであった。塩基性ホワイトカーボンの体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：５５部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG－６：１部、花王株式会社の商品名：デモールMS：９部、クレー：３５部を混合機を用いて混合した後、水：約３０部を加え、混練し、孔径０．６mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒した。４０℃で乾燥後、１６～４８メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 実施例３

フェノチオカルブ：63.7部、塩基性ホワイトカーボン（日本シリカ工業株式会社の商品名：ニップシールNA、1%懸濁液のpH10.2、体積中位径14.3 $\mu$ m）：36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いフェノチオカルブのプレミックスを得た。該プレミックス中のフェノチオカルブの体積中位径を沈降法で測定した結果、9.6 $\mu$ mであった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボン体積中位径を測定した結果、6.9 $\mu$ mであった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：55部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6：1部、花王株式会社の商品名：デモールMS：9部、及び塩化カリウム：35部を混合機を用いて混合した後、水：約25部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し出し造粒機を用いて造粒した。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。該顆粒状水和剤中のフェノチオカルブの体積中位径を沈降法で測定した結果、9.8 $\mu$ mであった。また、この顆粒状水和剤中の塩基性ホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、6.2 $\mu$ mであった。塩基性ホワイトカーボンの体積中位径は、フェノチオカルブの顆粒状水和剤をアセトンで繰り返し洗浄した後に、蒸留水で同様に繰り返し洗浄し、得られた残渣物の体積中位径である。

#### 実施例4

イソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメート：3.2部、ホルベット：91.32部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社の商品名：カープレックス#1120、1%懸濁液のpH11.5、体積中位径13 $\mu$ m）5.48部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いプレミックスを得た。該プレミックス中のイソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメートの体積中位径、ホルベット体積中位径を沈降法で測定した結果、それぞれ、10.8 $\mu$ m、4.5 $\mu$ mであった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、6.8 $\mu$ mであった。塩基性ホワイトカーボンの体積中位径は、プレミックスをアセ

トンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：54.75部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-1：2部、花王株式会社の商品名：デモールMS：8部、及びクレ-：35.25部を混合機を用いて混合した後、水：約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 実施例 5

イソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメート：8.33部、TPN：83.34部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社の商品名：カーブックス#1120、1%懸濁液のpH11.5、体積中位径 $13\mu\text{m}$ ）：8.33部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いプレミックスを得た。プレミックス中のイソプロピル〔(S)-1-〔(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル〕-2-メチルプロピル〕カーバメートの体積中位径、TPNの体積中位径を沈降法で測定した結果、それぞれ、 $11.3\mu\text{m}$ 、 $5.2\mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、 $6.8\mu\text{m}$ であった。塩基性ホワイトカーボンの体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：60部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-1：2部、花王株式会社の商品名：デモールMS：8部、及びクレ-：30部を混合機を用いて混合した後、水：約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 実施例 6

フェノチオカルブ：63.7部、塩基性ホワイトカーボン〔デグッサ社の商品名：EXTRUSIL、1%懸濁液のpH10.2、体積中位径 $6.7\mu\text{m}$ 〕：36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで、5回繰り返し、微粉砕を行いフェノチオカルブのプレミックスを得た。該プレミックス中のフェノチオカルブ体積中位径を沈降法で測定した結果、 $1.2\mu\text{m}$ であった。また、この

プレミックス中の塩基性ホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、2.2  $\mu\text{m}$ であった。塩基性ホワイトカーボンの体積中位径は、上記プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：55部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6：2部、花王株式会社の商品名：デモールMS：2部、日本製紙株式会社の商品名：サンエキスパ201：8部、及びクレー：33部を混合機を用いて混合した後、水：約30部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 実施例7

イソプロピル [(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート：75.0部、塩基性ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社の商品名：カーブレックス#1120、1%懸濁液のpH11.5、体積中位径13  $\mu\text{m}$ ）：25.0部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いプレミックスを得た。プレミックス中のイソプロピル [(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメートの体積中位径を沈降法で測定した結果、6.5  $\mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中の塩基性ホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、7.1  $\mu\text{m}$ であった。塩基性ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：20部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6：2部、花王株式会社の商品名：デモールMS：8部、クレー：70部を混合機を用いて混合した後、及び水：約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 比較例1

メプロニル：90部、ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社の商品名：カーブレックス#80、1%懸濁液のpH6.2）：10部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いメプロニルのプレミックスを得た。該プレミ

ックス中のメプロニルの体積中位径を沈降法で測定した結果、 $8.8\mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中のホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、 $7.6\mu\text{m}$ であった。ホワイトカーボンの体積中位径は、上記プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：50部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6：1部、花王株式会社の商品名：デモールMS：9部、及び炭酸カルシウム：40部を混合機を用いて混合した後、水：約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 比較例2

メプロニル：90部、ケイ砂：10部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いメプロニルのプレミックスを得た。該プレミックス中のメプロニル体積中位径を沈降法で測定した結果、 $8.1\mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中のケイ砂の体積中位径を測定した結果、 $8.2\mu\text{m}$ であった。ケイ砂体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：50部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6：1部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-1：9部、及び炭酸カルシウム：40部を混合機を用いて混合した後、水：約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。60℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 比較例3

フェノチオカルブ：63.7部、ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社カープレックス#80、1%懸濁液のpH6.2）：36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いフェノチオカルブのプレミックスを得た。該プレミックス中のフェノチオカルブの体積中位径を沈降法で測定した結果、 $9.5\mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中のホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、 $9.0\mu\text{m}$ であった。ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス：55部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンW

G-6 : 1部、花王株式会社の商品名：デモールMS : 9部、及びクレー : 35部を混合機を用いて混合した後、水 : 約30部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒した。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 比較例4

フェノチオカルブ : 63.7部、ケイ砂 : 36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いフェノチオカルブのプレミックスを得た。該プレミックス中のフェノチオカルブの体積中位径を沈降法で測定した結果、8.7μmであった。また、このプレミックス中のケイ砂体積中位径を測定した結果、9.7μmであった。ケイ砂体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス : 55部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6 : 1部、花王株式会社の商品名：デモールMS : 9部、及びクレー : 35部を混合機を用いて混合した後、水 : 約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒した。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

#### 比較例5

フェノチオカルブ : 63.7部、ホワイトカーボン（塩野義製薬株式会社カープレックスFPS-1、1%懸濁液のpH6.4、体積中位径3.1μm） : 36.3部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで、5回繰り返し、微粉砕を行いフェノチオカルブのプレミックスを得た。該プレミックス中のフェノチオカルブの体積中位径を沈降法で測定した結果、0.9μmであった。また、このプレミックス中のホワイトカーボンの体積中位径を測定した結果、1.8μmであった。ホワイトカーボン体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス : 55部、竹本油脂株式会社の商品名：ニューカルゲンWG-6 : 2部、花王株式会社の商品名：デモールMS : 2部、及びクレー : 33部を混合機を用いて混合した後、水 : 約30部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押出し造粒機を用いて造粒した。40℃で乾燥後、16～48メッシュのふるいで整粒して顆粒状水和剤を得た。

## 比較例 6

イソプロピル [(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメート: 75.0部、ケイ砂: 25.0部を均一に混合した後、ジェットオーマイザーで微粉砕を行いプレミックスを得た。プレミックス中のイソプロピル [(S)-1-[(R)-1-(6-フルオロベンゾチアゾール-2-イル)エチルカルバモイル]-2-メチルプロピル]カーバメートの体積中位径を沈降法で測定した結果、 $6.9\mu\text{m}$ であった。また、このプレミックス中のケイ砂の体積中位径を測定した結果、 $8.4\mu\text{m}$ であった。ケイ砂の体積中位径は、プレミックスをアセトンで数回洗浄した後に得られた残渣物の体積中位径である。

上記のプレミックス: 20部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム: 2部、花王株式会社の商品名: デモールMS: 8部、及びクレール: 70部を混合機を用いて混合した後、水: 約10部を加え、混練し、孔径0.6mmのスクリーンを装着した押し造粒機を用いて造粒した。60℃で乾燥後、16~48メッシュのふるいで整粒して、顆粒状水和剤を得た。

## 試験例 1

実施例、及び比較例により得られた製剤約50gをアルミラミネート袋に入れ、ヒートシールで密封し、54℃で14日間保存した、製造直後、及び上記保存サンプルについて以下に示す方法で水中崩壊分散性、懸垂率、粉末度を測定した。25℃の恒温水槽中に3度硬水250mlの入った250ml容有栓シリンダーを設置した。各々の顆粒状水和剤250mgを該シリンダー内に入れ、2秒に1回の割合でシリンダーの倒立を繰り返し、顆粒状水和剤が完全に崩壊、分散するまでのシリンダーの倒立回数を水中崩壊分散性として表した。次いでこのシリンダーを25℃の恒温水槽中に静置し、15分後にシリンダー中央部から各々25mlサンプリングして、高速液体クロマトグラフィーにて農業活性成分を分析して懸垂率を求めた。また、各々の顆粒状水和剤10gを200mlビーカーに秤量し、これに上水道水100mlを加えた後、5分間かくはんした。得られた、懸濁液を300メッシュのふるいに入れ、更に水道水を十分に流したあと残渣を回収して乾燥した。この残渣の重量よりふるいを通過した割合を計算して粉末度として表した。



懸垂率は下記の式より求める。

$$\text{懸垂率 (\%)} = [(B \times 10) / A] \times 100$$

A : 最初の試料中の有効成分量

B : 採取した検液中の有効成分量

表 1

	水中崩壊分散性 (回)		懸垂率 (%)		粉末度 (%)	
	製造直後	54℃× 14日	製造直後	54℃× 14日	製造直後	54℃× 14日
実施例 1	5	4	95.0	98.1	99.8	99.8
実施例 2	5	6	93.2	92.4	99.8	97.0
実施例 4	2	2	99.5	98.9	99.5	99.2
実施例 5	2	2	99.2	99.0	99.0	98.7
実施例 6	5	5	99.5	99.5	99.9	99.9
比較例 1	10	10	87.1	73.5	95.2	87.3
比較例 3	12	12	75.0	57.4	93.2	78.7
比較例 4	10	18	89.0	58.8	99.5	66.7
比較例 5	12	14	86.8	62.0	99.9	80.2

## 試験例 2

内径 6 cm のガラス製ビーカーに、実施例、比較例で得られた製剤 20 g を入れ、水平にした試料の上に  $25 \text{ g/cm}^2$  の圧力になるように重りを載せた。室温に 1 か月放置し、重りを取り除いた後、製剤の固結化状態を肉眼観察した。得られた結果を表 2 に示す。

表 2

供試剤	固結化程度
実施例 1	固結化なし
実施例 2	固結化なし
実施例 4	固結化なし
実施例 5	固結化なし
実施例 6	固結化なし
比較例 4	試料の全体が固結化
比較例 5	試料の一部が弱い固結化

## 試験例 3

内径 6 cm のガラス製ピーカーに、実施例 1、7、比較例 2、6 に示されたブレミックス製剤 20 g を入れ、水平にした試料の上に  $25 \text{ g/cm}^2$  の圧力になるように重りを載せた。室温に 1 か月放置し、重りを取り除いた後、製剤の固結化状態を肉眼観察した。得られた結果を表 3 に示す。

表 3

供試剤	固結化程度
実施例 1	固結化なし
実施例 7	固結化なし
比較例 2	試料全体が弱い固結化
比較例 6	試料全体が弱い固結化

## 試験例 4

試験例 3 で固結化状態を観察した後のブレミックスを用い、実施例 1、7、比較例 2、6 に示された方法で製剤化した試料について以下に示す方法で水中崩壊分散性、懸垂率、粉末度を測定した。25℃の恒温水槽中に 3 度硬水 250 ml の入った 250 ml 容有栓シリンダーを設置した。各々の顆粒状水和剤 250 mg を該シリンダー内に入れ、2 秒に 1 回の割合でシリンダーの倒立を繰り返し、顆粒状水和剤が完全に崩壊、分散するまでのシリンダーの倒立回数を水中崩壊分

散性として表した。次いでこのシリンダーを25℃の恒温水槽中に静置し、15分後にシリンダー中央部から各々25mlサンプリングして、高速液体クロマトグラフィーにて農業活性成分を分析して懸垂率を求めた。また、各々の顆粒状水和剤10gを200mlビーカーに秤量し、これに上水道水100mlを加えた後、5分間かくはんした。得られた、懸濁液を300メッシュのふるいに入れ、更に水道水を十分に流したあと残渣を回収して乾燥した。この残渣の重量よりふるいを通過した割合を計算して粉末度として表した。

懸垂率は試験例1で用いた式より求める。

表4

	水中崩壊性(回)	懸垂性(%)	粉末度(%)
実施例1	5	96.7	99.8
実施例7	6	97.4	99.6
比較例2	10	84.3	91.2
比較例6	13	83.8	92.1

#### 産業上の利用可能性

本発明の顆粒状水和剤組成物は、従来のものに比べ、農業活性成分の種類、性状に影響を受けることなく、分散性、懸垂性の向上が図れる。

## 請 求 の 範 囲

1. 常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、体積中位径  $2 \sim 7.5 \mu\text{m}$  の塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分とすることを特徴とする顆粒状水和剤。
2. 固体農薬活性成分の濃度が  $5 \sim 70$  重量%であり、かつ塩基性ホワイトカーボンの含有量が  $0.1 \sim 50$  重量%である請求項 1 に記載の顆粒状水和剤。
3. 固体農薬活性成分微粒子の体積中位径が  $1 \sim 15 \mu\text{m}$  である請求項 1 または 2 に記載の顆粒状水和剤。
4. 塩基性ホワイトカーボンの  $1\%$  懸濁液の pH が  $10 \sim 12$  である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の顆粒状水和剤。
5. さらに、界面活性剤を含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の顆粒状水和剤。
6. 界面活性剤が陰イオン性界面活性剤である請求項 5 に記載の顆粒状水和剤。
7. 陰イオン性界面活性剤が、アルキル硫酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、及びリグニンスルホン酸塩から選ばれる 1 種以上である請求項 6 に記載の顆粒状水和剤。
8. さらに、製剤用担体を  $0.1 \sim 90$  重量%含有する請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の顆粒状水和剤。
9. 常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農薬活性成分微粒子と、体積中位径  $2 \sim 7.5 \mu\text{m}$  の塩基性ホワイトカーボンとを必須原料成分として配合することを特徴とする顆粒状水和剤の製造方法。

10. 常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分微粒子と、体積中位径2～7.5  $\mu\text{m}$ の塩基性ホワイトカーボンとが、該固体農業活性成分と、該塩基性ホワイトカーボンとを混合し、共に微粉碎して得られたものである請求項9に記載の製造方法。

11. 常温で展延性を有し、かつ融点以下の保存でも固結性を示す固体農業活性成分と、塩基性ホワイトカーボンとを混合し、次いで塩基性ホワイトカーボンの体積中位径が2～7.5  $\mu\text{m}$ になるように粉碎し、造粒することを特徴とする顆粒状水和剤の製造方法。

12. 造粒時に界面活性剤を添加する請求項11に記載の顆粒状水和剤の製造方法。

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> A01N25/14, 25/12, 25/08, 25/30, 37/24, 47/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> A01N25/14, 25/12, 25/08, 25/30, 37/24, 47/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-269016 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Columns 7 to 10 (Family: none)	1-12
X	JP 09-216805 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 19 August, 1997 (19.08.97), Columns 5 to 8 (Family: none)	1-12
X	JP 08-283108 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Columns 5 to 12. (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 September, 2002 (12.09.02)Date of mailing of the international search report  
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-179305 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), Columns 5 to 10 (Family: none)	1-12
X	JP 07-179304 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), Columns 3 to 8 (Family: none)	1-12
X	JP 06-145015 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Columns 4 to 8 (Family: none)	1-12
Y	JP 60-222403 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 07 November, 1985 (07.11.85), Pages 3 to 5 (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A01N25/14, 25/12, 25/08, 25/30, 37/24, 47/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A01N25/14, 25/12, 25/08, 25/30, 37/24, 47/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-269016 A(フジイ化学工業株式会社) 1999.10.05 第7-10欄 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 09-216805 A(フジイ化学工業株式会社) 1997.08.19 第5-8欄 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 08-283108 A(日産化学工業株式会社) 1996.10.29 第5-12欄 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 07-179305 A(日産化学工業株式会社) 1995.07.18 第5-10欄 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 07-179304 A(日産化学工業株式会社) 1995.07.18 第3-8欄 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大嶋 倫世

4H 9837

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)